

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/004200

International filing date: 10 March 2005 (10.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-093245
Filing date: 26 March 2004 (26.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 12 May 2005 (12.05.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

15. 3. 2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 3 月 2 6 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 0 9 3 2 4 5
Application Number:

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号

The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

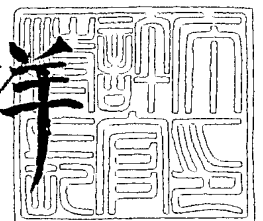
J P 2 0 0 4 - 0 9 3 2 4 5

出 願 人 三井化学株式会社
Applicant(s):

2 0 0 5 年 4 月 2 1 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川 洋



【書類名】 特許願
【整理番号】 P0003039
【提出日】 平成16年 3月26日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C08F285/00
【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内
 【氏名】 村上 修一
【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県市原市千種海岸 3 三井化学株式会社内
 【氏名】 太田 誠治
【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内
 【氏名】 丹 淳二
【特許出願人】
 【識別番号】 000005887
 【氏名又は名称】 三井化学株式会社
 【代表者】 中西 宏幸
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 005278
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

カルボジイミド基と反応する基を有するポリオレフィン (A) と、カルボジイミド基含有化合物 (B) とを反応させた 100 グラムに対しカルボジイミド基の含量が 1～200 mmol である相溶化剤 (C)。

【請求項 2】

ポリオレフィン (A) が下記式 (1) を満たす重合体である、請求項 1 に記載の相溶化剤 (C)。

【数 1】

$$0.1 < Mn / (100 * f / M) < 4 \quad (1)$$

(式中、

f : カルボジイミド基と反応する基を有する化合物 (a) の式量 (g/mol)

M : カルボジイミド基と反応する基を有する化合物 (a) 残基の含有量 (wt %)

Mn : ポリオレフィン (A) の数平均分子量 である。)

【請求項 3】

請求項 1 乃至 2 に記載の相溶化剤 (C) を 1～30 重量%、極性基含有ポリマー (D) を 99～50 重量%、ポリオレフィン系重合体 (E) を 0～30 重量%含有してなる極性ポリマー組成物 (F)。

【請求項 4】

極性基含有ポリマー (D) が、カルボキシ基、アミド基、水酸基から選ばれる少なくとも 1 種を含有する極性基含有ポリマーであることを特徴とする、請求項 3 に記載の極性ポリマー組成物 (F)。

【請求項 5】

極性基含有ポリマー (D) が、ポリエステル、ポリアミド、エチレンビニルアルコール系重合体から選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする、請求項 3 乃至 4 に記載の極性ポリマー組成物 (F)。

【請求項 6】

極性基含有ポリマー (D) が、ポリエチレンテレフタレート、リサイクル用ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリ乳酸、エチレンビニルアルコール共重合体、脂肪族ポリアミドから選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする、請求項 3 乃至 5 に記載の極性ポリマー組成物 (F)。

【請求項 7】

カルボジイミド基含有化合物 (B) がポリカルボジイミドであることを特徴とする、請求項 1 乃至 6 に記載の組成物。

【書類名】 明細書**【発明の名称】 新規相溶化剤および該相溶化剤を用いた極性ポリマー組成物****【技術分野】****【0001】**

本発明は、新規な相溶化剤、およびそれを用いた極性ポリマー組成物に関する。

【背景技術】**【0002】**

従来から、ポリエステル、ポリアミド等の極性基含有ポリマーは、熱可塑性樹脂のうちでも特に機械的強度、耐熱性、ガスバリア性等に優れていることから、コンテナ、パレット、ガソリントank、土木資材、精密機械等の各種成形品として用いられている。また、近年では、ポリエチレンテレフタレート等のリサイクル品の活用、ポリ乳酸等の環境適応型の生分解性樹脂の活用が進みつつある。しかしながら、これら極性基含有ポリマーの欠点として、耐衝撃強度に劣ることが挙げられていた。

耐衝撃性を改善する目的で、極性基含有ポリマーにポリカルボジイミドと各種エラストマー等を配合した組成物は既に知られている（特許文献1、特許文献2参照）。特許文献1には、熱可塑性ポリエステルとアミン機能化エラストマーに対するグラフト・カップリング剤としてポリカルボジイミドを使用することにより、高耐衝撃性のポリエステル組成物が得られる旨の開示がある。また、特許文献2には、熱可塑性樹脂とポリカルボジイミドに対し、変性ポリオレフィン等を配合してなる樹脂組成物が記載されており、得られた樹脂組成物は衝撃強さに優れるとの開示がある。しかしながら、ポリエステル等の極性基含有ポリマーとポリカルボジイミドと各種エラストマー等を単にブレンドしただけでは、その衝撃強度の改善はいまだ満足できるものではなく、得に低温における耐衝撃強度については、更なる改善が望まれていた。また、単にブレンドした場合の組成物から射出成形等の成形を行った場合には、成形品表面がささくれたり、荒れたりし、平滑な表面を得ることが困難であった。

【特許文献1】 特表平08-508530号公報

【特許文献2】 特開平09-194719号公報

【発明の開示】**【発明が解決しようとする課題】****【0003】**

本発明の目的は、極性基含有ポリマーとポリオレフィン系重合体との相溶性を向上させることにより、ポリマーアロイでの低温耐衝撃性を向上させ、極性ポリマー組成物から成形品を成形した場合に、平滑な表面を得ることのできる新規な相溶化剤、および該相溶化剤を用いた極性ポリマー組成物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】**【0004】**

本発明者らは鋭意検討し、ポリオレフィンとカルボジイミド基含有化合物を反応せしめた物質が、相溶化剤として有用であることを見出し、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は、カルボジイミド基と反応する基を有するポリオレフィン（A）と、カルボジイミド基含有化合物（B）とを反応させ、100グラムに対しカルボジイミド基の含量が1～200mmolである相溶化剤（C）である。

また、本発明は、上記相溶化剤（C）を用いた極性ポリマー組成物（F）である。

【発明の効果】**【0005】**

本発明の相溶化剤（C）によれば、極性基含有ポリマー（D）とポリオレフィン系重合体（E）との相溶性を向上し、ポリマーアロイ（F）での低温耐衝撃性を向上させた極性ポリマー組成物（F）を得ることができる。また、本発明の相溶化剤（C）は、極性基含有ポリマー（D）と反応するカルボジイミド基を含むポリオレフィンであるため、極性基含有ポリマー（D）とポリオレフィン系重合体（E）との相溶性が向上し、ポリマーアロイの射出成形品表面がささくれたり、荒れたりすることがない。

【発明を実施するための最良の形態】

【0006】

以下、本発明を更に詳細に説明する。

本発明の相溶化剤 (C) は、カルボジイミド基と反応する基を有するポリオレフィン (A) と、カルボジイミド基含有化合物 (B) とを反応させてなる重合体組成物である。

【0007】

カルボジイミド基と反応する基を有するポリオレフィン (A)

本発明に用いられるカルボジイミド基と反応する基を有するポリオレフィン (A) は、ポリオレフィンに、カルボジイミド基と反応する基を有する化合物 (a) を導入することにより得ることができる。

【0008】

カルボジイミド基と反応する基を有する化合物 (a) としては、カルボジイミド基と反応性を有する活性水素を持つ基を有する化合物が挙げられ、具体的には、カルボン酸、アミン、アルコール、チオール等から由来する基を持つ化合物である。これらの中では、カルボン酸から由来する基を持つ化合物が好適に用いられ、中でも得に不飽和カルボン酸および／またはその誘導体が好ましい。また、活性水素を持つ基を有する化合物以外でも、水などにより容易に活性水素を有する基に変換される基を有する化合物も好ましく使用することができ、具体的にはエポキシ基、グリシジル基を有する化合物が挙げられる。本発明において、カルボジイミド基と反応する基を有する化合物 (a) は、1 種単独でも、2 種以上を使用してもよい。

【0009】

本発明において、カルボジイミド基と反応する基を有する化合物 (a) として不飽和カルボン酸および／またはその誘導体を用いる場合、カルボン酸基を 1 以上有する不飽和化合物、無水カルボン酸基を 1 以上有する不飽和化合物およびその誘導体を挙げることができる。具体的な化合物としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、テトラヒドロフタル酸、イタコン酸、シトラコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、ノルボルネンジカルボン酸、ビスクロ [2, 2, 1] ヘプト-2-エン-5, 6-ジカルボン酸などの不飽和カルボン酸、またはこれらの酸無水物あるいはこれらの誘導体 (例えば酸ハライド、アミド、イミド、エステルなど) が挙げられる。具体的な化合物の例としては、塩化マレニル、マレニルイミド、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ビスクロ [2, 2, 1] ヘプト-2-エン-5, 6-ジカルボン酸無水物、マレイン酸ジメチル、マレイン酸モノメチル、マレイン酸ジエチル、フマル酸ジエチル、イタコン酸ジメチル、シトラコン酸ジエチル、テトラヒドロフタル酸ジメチル、ビスクロ [2, 2, 1] ヘプト-2-エン-5, 6-ジカルボン酸ジメチル、ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、グリシジル (メタ) アクリレート、メタクリル酸アミノエチルおよびメタクリル酸アミノプロピルなどを挙げることができる。

【0010】

カルボジイミド基と反応する基を有する化合物 (a) として不飽和カルボン酸および／またはその誘導体を使用する場合には、1 種単独で使用することもできるし、2 種以上を組み合わせることもできる。これらの中では、無水マレイン酸、(メタ) アクリル酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ビスクロ [2, 2, 1] ヘプト-2-エン-5, 6-ジカルボン酸無水物、ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、グリシジルのメタクリレート、メタクリル酸アミノプロピルが好ましい。更には、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ビスクロ [2, 2, 1] ヘプト-2-エン-5, 6-ジカルボン酸無水物などのジカルボン酸無水物であることが特に好ましい。

【0011】

カルボジイミド基と反応する基を有する化合物 (a) をポリオレフィンに導入する方法

としては、周知の方法を採用することが可能であるが、例えば、ポリオレフィン主鎖にカルボジイミド基と反応する基を有する化合物 (a) をグラフト共重合する方法や、オレフィンとカルボジイミド基と反応する基を有する化合物 (a) をラジカル共重合する方法等を例示することができる。

【0012】

以下に、グラフト共重合する場合とラジカル共重合する場合に分けて、具体的に説明する。

＜グラフト共重合＞

本発明におけるカルボジイミド基と反応する基を有するポリオレフィン (A) は、ポリオレフィン主鎖に対し、カルボジイミド基と反応する基を有する化合物 (a) をグラフト共重合することによって得ることが可能である。

【0013】

(ポリオレフィン主鎖)

ポリオレフィン主鎖として用いられるポリオレフィンは、炭素数 2～20 の脂肪族 α -オレフィンおよび／または芳香族オレフィンを主成分とする重合体であり、好ましくは炭素数 2～10 の α -オレフィンおよび／または芳香族オレフィン、更に好ましくは 2～8 の α -オレフィンおよび／または芳香族オレフィンを主成分とする重合体である。これらのオレフィンは、1 種単独でも 2 種以上使用してもよく、モノマーとなるオレフィンの含有量は、通常 50 モル％以下であり、好ましくは 40 モル％以下、更に好ましくは 30 モル％以下である。本発明においては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、スチレンの単独重合体または共重合体を好ましく用いることができ、これらの中でも良好な耐衝撃性が得られる点で、エチレンと炭素数 3 以上の α -オレフィンの共重合体が特に好ましい。

【0014】

グラフト変性に用いるポリオレフィンの密度は、通常、 $0.8 \sim 1.5 \text{ g/cm}^3$ 、好ましくは $0.8 \sim 1.2 \text{ g/cm}^3$ 、更に好ましくは $0.8 \sim 1.0 \text{ g/cm}^3$ であり、ASTM D1238 による 190°C 、2.16 kg 荷重におけるメルトフローレート (MFR) は、通常 $0.01 \sim 500 \text{ g/10 分}$ 、好ましくは $0.05 \sim 200 \text{ g/10 分}$ 、さらに好ましくは $0.1 \sim 100 \text{ g/10 分}$ である。密度および MFR がこの範囲にあれば、変性後のグラフト共重合体の密度、MFR も同程度となることからハンドリングしやすい。

【0015】

また、グラフト変性に用いられるポリオレフィンの結晶化度は、通常 70％以下、好ましくは 60％以下、さらに好ましくは 50％以下である。結晶化度がこの範囲にあれば、変性後のグラフト共重合体のハンドリングに優れる。

【0016】

グラフト変性に用いられるポリオレフィンのゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) で測定した数平均分子量 (M_n) は、好ましくは 5000～50 万、さらに好ましくは 1 万～10 万以下である。平均分子量 (M_n) がこの範囲にあれば、ハンドリングに優れる。尚、数平均分子量は、エチレン系ポリオレフィンにおいては、モノマー量が 10 モル％以下であればポリエチレン換算、10 モル％以上であればエチレンプロピレン換算 (エチレン含量 70 モル％を基準) で求めることが可能である。

【0017】

上記のようなポリオレフィンの製造は、従来から公知のいずれの方法によっても行うことができ、例えば、チタン系触媒、バナジウム系触媒、メタロセン触媒などを用いて重合することができる。また、グラフト変性に用いられるポリオレフィンは、樹脂およびエラストマーのいずれの形態でもよく、アイソタクチック構造、シンジオタクチック構造の両者ともに使用可能であり、立体規則性についても特段の制限はない。市販の樹脂をそのまま利用することも可能である。

【0018】

(グラフト重合方法)

本発明で用いられるカルボジイミド基と反応する基を有するポリオレフィン (A) をグラフト共重合により得る場合には、上記のグラフト主鎖となるポリオレフィンに、カルボジイミド基と反応する基を有する化合物、更に必要に応じてその他のエチレン性不飽和単量体等をグラフト共重合する。

【0019】

カルボジイミド基と反応する基を有する化合物をポリオレフィン主鎖にグラフトさせる方法については特に限定されず、溶液法、熔融混練法等、従来公知のグラフト重合法を採用することができる。

【0020】

<ラジカル共重合>

本発明におけるカルボジイミド基と反応する基を有するポリオレフィン (A) は、オレフィンとカルボジイミド基と反応する基を有する化合物 (a) をラジカル共重合することによっても得ることが可能である。オレフィンとしては、上述のグラフト主鎖となるポリオレフィンを形成する場合のオレフィンと同一のものを採用することが可能であり、また、カルボジイミド基と反応する基を有する化合物 (a) も上述の通りである。

【0021】

オレフィンとカルボジイミド基と反応する基を有する化合物を共重合させる方法については特に限定されず、従来公知のラジカル共重合法を採用することができる。

【0022】

(カルボジイミド基と反応する基を有するポリオレフィン (A))

本発明で使用されるカルボジイミド基と反応する基を有するポリオレフィン (A) 中におけるカルボジイミド基と反応する基を有する化合物 (a) の含有量は、通常は 0.1 ~ 10 重量%、好ましくは 0.1 ~ 3.0 重量%、さらに好ましくは 0.1 ~ 1.0 重量% である。カルボジイミド基と反応する基を有する化合物 (a) の含有量が上記範囲を超えると、カルボジイミド基含有化合物 (B) と架橋して、相溶化剤 (C) を製造することが困難となる場合がある。

【0023】

本発明の相溶化剤 (C) の製造にあたっては、製造時に架橋しやすく、トルクが上がり、相溶化剤 (C) を製造することが困難となる場合がある。架橋は、カルボジイミド基と反応する基を有するポリオレフィン (A) 中のカルボジイミド基と反応する基を有する化合物 (a) の含有量が多い場合に起こりやすい傾向にあり、これは共重合されたカルボジイミド基と反応する基を有する化合物 (a) 部分がカルボジイミド系化合物 (B) と反応することから、橋掛け部分の存在率が大きくなるためである。

【0024】

一方で、本発明においては、カルボジイミド基と反応する基を有するポリオレフィン (A) 中のカルボジイミド基と反応する基を有する化合物 (a) の含有量が少ないと、相溶化剤 (C) の製造は可能であるものの、相溶化剤 (C) の骨格となるカルボジイミド基含有化合物 (B) とポリオレフィン (A) との結合部分が少なくなるため、極性ポリマー組成物 (F) とした場合の低温耐衝撃性改質効果は小さいという傾向にある。

【0025】

架橋を防止するためには、カルボジイミド基と反応する基を有するポリオレフィン (A) の数平均分子量が低いほど、また、(カルボジイミド基と反応する基を有する化合物 (a) のモル数) / (ポリオレフィン共重合体 (A) 分子鎖のモル数) のモル比が小さいほど良好な傾向にある。これは即ち、カルボジイミド基と反応する基を有するポリオレフィン (A) の分子鎖上にカルボジイミド基と反応する基を有する化合物 (a) が複数でなく、単数に近い状態存在している場合には、カルボジイミド基含有化合物 (B) のカルボジイミド ($N=C=N$) がカルボジイミド基と反応する基を有する化合物 (a) と反応する際、架橋して環をまくことなく結合できることを意味している。

【0026】

また、本発明においては、カルボジイミド基と反応する基を有するポリオレフィン (A) の数平均分子量 (M_n) と、カルボジイミド基と反応する基を有する化合物 (a) の含有量とを制御することにより、相溶化剤 (C) の製造において架橋が起こることなく、また、相溶化剤 (C) を用いて極性ポリマー組成物 (F) とした場合の十分な低温耐衝撃性改質効果を得ることができる。即ち、本発明においては、カルボジイミド基と反応する基を有するポリオレフィン (A) は、以下の式 (1) を満足していることが好ましい。

【数 2】

$$0.1 < M_n / (100 * f / M) < 4 \quad (1)$$

(式中、

f : カルボジイミド基と反応する基を有する化合物 (a) の式量 (g/mol)

M : カルボジイミド基と反応する基を有する化合物 (a) 残基の含有量 (wt %)

M_n : ポリオレフィン (A) の数平均分子量 である。)

【0027】

また、架橋しないという観点での製造安定性についてみると、更に好ましくは以下の式 (2) を満足する範囲であり、最も好ましくは式 (3) を満足するの範囲である。

【数 3】

$$0.3 < M_n / (100 * f / M) < 3 \quad (2)$$

【数 4】

$$0.5 < M_n / (100 * f / M) < 2 \quad (3)$$

【0028】

カルボジイミド基と反応する基を有するポリオレフィン (A) の数平均分子量 (M_n) とカルボジイミド基と反応する基を有する化合物 (a) の関係が上記範囲にあると、相溶化剤 (C) を製造する際、架橋することなく安定して製造することが可能となる。

【0029】

また本発明においては、カルボジイミド基と反応する基を有するポリオレフィン (A) をグラフト重合して得る場合には、グラフト主鎖となるポリオレフィンが、線状低密度ポリエチレンのような剛直な架橋性エチレン樹脂である場合には、エチレン・ブテン共重合体のような柔軟な樹脂に比較すると架橋しやすい傾向がある。そのため、剛直な樹脂をグラフト主鎖として用いる場合には、カルボジイミド基と反応する基を有する化合物が、ポリオレフィン (A) の分子鎖上に単数に近い数で存在するほど、即ち、上記計算式の数字が低いほど、架橋を抑制することが可能となる。

【0030】

尚、数平均分子量は、ラジカル共重合により製造されたポリオレフィン (A) においては、GPC法、光散乱法、低角度光散乱光度法、蒸気圧浸透圧法、膜浸透圧法など高分子の一般的な分子量測定法にて求めることが可能である。

【0031】

本発明に使用されるカルボジイミド基と反応する基を有するポリオレフィン (A) の ASTM D1238 による荷重 2.16 kg、190℃におけるメルトフローレート (MFR) は、通常 0~100 g/10分、好ましくは 0~10 g/10分である。上記範囲にあると、相溶化剤 (C) と成った時に、耐衝撃性改良効果に優れる。

【0032】

また、カルボジイミド基と反応する基を有するポリオレフィン (A) の密度は、通常 0.8~2.0 g/cm³、好ましくは 0.8~1.5 g/cm³、更に好ましくは 0.8~1.0 g/cm³ である。カルボジイミド基と反応する基を有するポリオレフィン (A) が弾性を持つ場合には、耐衝撃性改良効果が大きい傾向にある。そのため、カルボジイミド基と反応する基を有するポリオレフィン (A) の密度は、低密度品のほうが好ましい。

【0033】

カルボジイミド基含有化合物 (B)

本発明に用いられるカルボジイミド基含有化合物 (B) は、下記一般式 (4) で示される繰り返し単位を有するポリカルボジイミドである。

【数 5】



〔式中、R1 は 2 価の有機基を示す〕

【0034】

ポリカルボジイミドの合成法は特に限定されるものではないが、例えば有機ポリイソシアネートを、イソシアネート基のカルボジイミド化反応を促進する触媒の存在下で反応させることにより、ポリカルボジイミドを合成することができる。

【0035】

本発明で用いられるカルボジイミド基含有化合物 (B) のゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) により求めたポリスチレン換算数平均分子量 (M_n) は、通常 400~500, 000、好ましくは 1, 000~10, 000、更に好ましくは 2, 000~4, 000 である。数平均分子量 (M_n) がこの範囲にあると、極性ポリマー組成物 (F) の耐衝撃改良効果に優れるため好ましい。

【0036】

本発明に用いられるカルボジイミド基含有化合物 (B) は、ポリカルボジイミド中にモノカルボジイミドを含んでもよく、単独又は複数の化合物を混合して使用することも可能である。

【0037】

なお、市販のカルボジイミド基含有化合物をそのまま使用することも可能である。市販のカルボジイミド基含有化合物としては、日清紡績株式会社製 カルボジライト HMV-8CA や LA1 などが挙げられる。

【0038】

カルボジイミド基含有化合物 (B) および得られた相溶化剤 (C) におけるカルボジイミド基含有量は、C-NMR、IR、滴定法等により測定でき、カルボジイミド当量として把握することが可能である。C-NMR では 130 から 142 ppm、IR では 2130~2140 cm^{-1} にピークを観察することが可能である。

【0039】

相溶化剤 (C)

(相溶化剤の調製方法)

本発明の相溶化剤 (C) は、カルボジイミド基と反応する基を有するポリオレフィン (A) とカルボジイミド基含有化合物 (B) を反応させることにより得ることができる。具体的には、溶融変性などのように溶融混練することにより得ることが可能であるが、この方法に限定されるものではない。

【0040】

以下に、溶融変性する場合の例を示す。カルボジイミド基と反応する基を有するポリオレフィン (A) とカルボジイミド基含有化合物 (B) を溶融混練する場合の混練方法については、特に限定はされないが、カルボジイミド基と反応する基を有するポリオレフィン (A) とカルボジイミド基含有化合物 (B) を同時に、または逐次的に、たとえばヘンシェルミキサー、V型ブレンダー、タンブラーブレンダー、リボンブレンダーなどに装入して混練した後、単軸押出機、多軸押出機、ニーダー、バンバリーミキサーなどで溶融混練することによって得られる。これらのうちでも、多軸押出機、ニーダー、バンバリーミキサーなどの混練性能に優れた装置を使用すると、各成分がより均一に分散・反応された重合体組成物を得ることができるため好ましい。

【0041】

カルボジイミド基と反応する基を有するポリオレフィン (A) とカルボジイミド基含有化合物 (B) は、予め混合した後にホッパーから供給する方法、一部の成分をホッパーから供給し、ホッパー部付近から押出機先端の間の任意の部分に設置した供給口よりその他の成分を供給する方法のいずれの方法を取ることにも可能である。

【0042】

上記各成分を溶融混練する際の温度は、混合する各成分の融点の内、最も高い融点以上で反応させる。具体的には通常は120～300℃、好ましくは180～280℃、更に好ましくは250～270℃の範囲で溶融混練を行う。

【0043】

本発明の相溶化剤 (C) は190℃での流動性に優れ、極性基含有ポリマー (D) との相溶性に優れるものである。本発明の相溶化剤 (C) の190℃、2.16 Kg 荷重におけるメルトフローレート (MFR) は、通常0～20 g/10分、好ましくは0～10 g/10分、更に好ましくは0～5 g/10分の範囲である。MFRがこの範囲にあれば、極性ポリマー組成物 (F) の耐衝撃改質効果に優れる。

【0044】

本発明の相溶化剤 (C) における、カルボジイミド基と反応する基を有するポリオレフィン (A) 中のカルボジイミド基と反応する基と、カルボジイミド基含有化合物 (B) 中のカルボジイミド基との反応の進行度合いは、以下の方法により調査することが可能である。

【0045】

本発明のカルボジイミド基と反応する基を有するポリオレフィン (A)、および当該ポリオレフィン (A) とカルボジイミド基含有化合物 (B) とを反応させて得られる本発明の相溶化剤 (C) の熱プレスシートをそれぞれ作成した後に、赤外吸収分析装置を用いて赤外線吸収チャートを測定する。得られたチャートから、カルボジイミド基と反応する基を有するポリオレフィン (A) および本発明の相溶化剤 (C) 中のカルボジイミド基と反応する基を有する化合物 (a) のピーク強度に起因する吸収帯 (無水マレイン酸を用いた場合は、 1790 cm^{-1}) の吸光度を測定し、カルボジイミド基含有化合物 (B) との反応前後の吸光度を比較して、下記式を用いて反応率を計算できる。

【数6】

$$\text{反応率 (\%)} = \frac{\text{カルボジイミド基と反応する基の強度の差 (反応前 (A) - 反応後 (C))}}{\text{反応前 (A) のカルボジイミド基と反応する基の強度}} \times 100$$

【0046】

本発明の相溶化剤 (C) について上記方法で求めた反応率は、通常40～100%、好ましくは50～100%、更に好ましくは90～100%の範囲にある。

【0047】

本発明の相溶化剤 (C) を製造するにあたり、カルボジイミド基含有化合物 (B) の配合量は、カルボジイミド基と反応する基を有するポリオレフィン (A) とカルボジイミド基含有化合物 (B) を反応させた相溶化剤 (C) 100グラムに対し、カルボジイミド基の含量が通常1～200 mmol、好ましくは10～150 mmol、更に好ましくは30～100 mmolである。カルボジイミド基含量が少なすぎると相溶化剤 (C) としての機能を発現できず、極性ポリマー組成物 (F) とした場合の低温耐衝撃性向上効果が得られない。一方で、カルボジイミド基含量が多いと低温耐衝撃性向上効果は大きくなるが、全体としての耐衝撃性向上効果がそれほど上がらず経済的でない。カルボジイミド基の含量が上記範囲内にあると、低温耐衝撃性向上効果と耐衝撃性向上効果のバランスに優れる。

【0048】

本発明の相溶化剤 (C) は、相溶化剤中に存在するカルボジイミド基が、カルボン酸、アミン、アルコール、チオール等の活性水素との反応性を有しつつ、ポリオレフィン系重合体の主鎖骨格を有していることから、活性水素を持つ極性基含有ポリマー (D) とポリオレフィン系重合体 (E) との反応性相溶化剤として有効であり、ポリマーアロイの耐衝撃性を改良することができる。

【0049】

また本発明においては、カルボジイミド基の含量が、カルボジイミド基と反応する基を有する化合物 (a) の過剰量である場合、相溶化剤 (C) 中に未反応の遊離したカルボジ

イミド基含有化合物 (B) が含有される。これが、極性ポリマー組成物 (F) の極性基含有ポリマー (D) を架橋させ、極性基含有ポリマー (D) とポリオレフィン系重合体 (E) の海島相を相反転させることがある。

【0050】

極性基含有ポリマー (D)

本発明に使用される極性基含有ポリマー (D) は、相溶化剤 (C) 中に存在するカルボジイミド基との反応性を有する活性水素を持つポリマーであり、カルボン酸、アミン、アルコール、チオール等から由来する基を持つポリマーである。具体的には、ポリエステル、ポリアミド、ポリ乳酸、ポリカーボネート、アクリル樹脂、ポリフェニレンオキサイド、ポリエーテルスルホン (PES)、アクリロニトリル-ブタジエンスチレン共重合体 (ABS)、エチレン-ビニルアルコール共重合体、ポリアセタールなどのポリエーテルなどが挙げられる。本発明に使用される極性基含有ポリマー (D) としては、これらの1種単独でも、2種以上を使用してもよい。本発明においては、これらの中でも、ポリエステル、ポリアミド、エチレン-ビニルアルコール共重合体が好ましく用いられる。

【0051】

ポリエステルとしては、ポリエチレンテレフタレート、リサイクル用廃ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどの芳香族系ポリエステル、ポリカプロラクトン、ポリヒドロキシブチレート、ポリ乳酸などの乳酸系樹脂、生分解性ポリエステル樹脂などを挙げることができる。また、エチレン・不飽和カルボン酸共重合体又はそのアイオノマーをポリエステルに含有しても良い。

【0052】

ポリアミドとしては、ナイロン-6、ナイロン-66、ナイロン-10、ナイロン-12、ナイロン-46等の脂肪族ポリアミド、芳香族ジカルボン酸と脂肪族ジアミンより製造される芳香族ポリアミドなどを挙げることができ、これらの中ではナイロン-6が好ましい。

【0053】

エチレン-ビニルアルコール共重合体としては、エチレンに由来する重合単位を20~50モル%、好ましくは25~48モル%含有する共重合体が望ましい。これらは相当するエチレン・酢酸ビニル共重合体を常法によりケン化して製造することができる。

【0054】

ポリアセタールとしては、ポリホルムアルデヒド (ポリオキシメチレン)、ポリアセトアルデヒド、ポリプロピオンアルデヒド、ポリブチルアルデヒドなどを挙げることができ、ポリホルムアルデヒドが特に好ましい。

【0055】

本発明で使用される極性基含有ポリマー (D) としては、ポリエチレンテレフタレートが特に好ましく使用でき、また、環境対応で期待されるリサイクル用廃ポリエステルや、生分解性ポリエステルである乳酸系樹脂も好適に使用できる。以下に、環境対応で期待されるリサイクル用廃ポリエステルおよび生分解性ポリエステルについて説明する。

【0056】

(リサイクル用廃ポリエステル)

リサイクル用廃ポリエステルとしては、リサイクル用廃ポリエチレンテレフタレート、再生ポリエチレンテレフタレート樹脂等を挙げることができ、使用済みポリエステル容器を回収し、異物を除去し、洗浄し、乾燥して得られる粒状乃至粉末状のポリエステルである。本発明における極性基含有ポリマー (D) としてリサイクルポリエステルを使用する場合には、単独で使用することもできるし、バージンのポリエステルとのブレンド物として用いることもできる。リサイクルポリエステルの固有粘度が低下している場合には、バージンのポリエステルとブレンドして用いることも可能であり、この場合、リサイクルポリエステル：バージンのポリエステルの配合比は、50：50乃至80：20の重量比にあることが好ましい。リサイクルポリエステルとしては、例えば、よのペットボトルリサイクル株式会社製、商品名、再生PETフレークがある。

【0057】

(生分解性ポリエステル)

本発明の極性基含有ポリマー (D) として使用できる生分解性ポリエステルとは、脂肪族ヒドロキシカルボン酸、脂肪族二価アルコール及び脂肪族二塩基酸、芳香族二塩基酸を種々組み合わせることで製造できる生分解性を有する脂肪族ポリエステル類や、芳香族ポリエステルの脂肪族多価カルボン酸や脂肪族多価アルコールなどの成分を共重合させ生分解性を付与した芳香族ポリエステル類を包含する。生分解性を有する脂肪族ポリエステル類としては、例えばポリ乳酸、ポリエチレンサクシネート、ポリブチレンサクシネート、ポリブチレンサクシネートアジペート、ポリヒドロキシ酪酸、ポリヒドロキシ吉草酸、及び β -ヒドロキシ酪酸と β -ヒドロキシ吉草酸とのコポリマー、ポリカプロラクトン等を挙げることができ、芳香族ポリエステル類としては、例えばポリエチレンテレフタレート (PET) やポリエチレンブチレート (PBT) などをベースとした変性 PET や変性 PBT 等が挙げられる。

【0058】

特に、ポリブチレンサクシネート及びポリブチレンサクシネートアジペート (商品名、ビオノーレ、昭和高分子社製)、ポリカプロラクトン (商品名、プラクセル、ダイセル社製)、変性 PET (商品名、バイオマックス、デュボン社製)、変性 PBT (商品名、エコフレックス、BAS F社製) は、容易且つ安価に入手可能な点で好ましい。また、ポリ乳酸樹脂 (商品名レイシア、三井化学社製) も市販の樹脂として入手可能である。

【0059】

また、これらのポリエステル類は、ジイソシアネート等の結合剤によってポリマー鎖が延長されたものであってもよく、少量のトリメチロールプロパン、グリセリンのような脂肪族多価アルコール、ブタンテトラカルボン酸のような脂肪族多塩基酸、多糖類等のような多価アルコール類を共存させて、共重合されたものでもよい。

【0060】

ポリオレフィン系重合体 (E)

本発明に使用されるポリオレフィン系重合体 (E) は、炭素数 2 ~ 20 の α -オレフィンを主成分とする重合体であり、好ましくは炭素数 2 ~ 10 の α -オレフィン、更に好ましくは 2 ~ 8 の α -オレフィンを主成分とする重合体である。これらの α -オレフィンは、1 種単独でも 2 種以上使用してもよく、モノマーとなる α -オレフィンの含有量は、通常 50 モル%以下であり、好ましくは 40 モル%以下、更に好ましくは 30 モル%以下である。本発明においては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテンの単独重合体または共重合体を好ましく用いることができ、これらの中でも良好な耐衝撃性が得られる点で、エチレンの重合体が好ましく、エチレンと炭素数 3 以上の α -オレフィンの共重合体が特に好ましい。また、本発明におけるポリオレフィン系重合体 (E) は、1 種単独でも 2 種以上の重合体を使用してもよい。

【0061】

本発明におけるポリオレフィン系重合体 (E) は、樹脂およびエラストマーのいずれの形態でも好適に使用できる。また製造にあたっては、従来から公知のいずれの方法によっても行うことができ、例えば、チタン系触媒、バナジウム系触媒、メタロセン触媒などを用いて重合することができる。アイソタクチック構造、シンジオタクチック構造の両者ともに使用可能であり、立体規則性についても特段の制限はない。市販の樹脂をそのまま利用することも可能である。

【0062】

本発明におけるポリオレフィン系重合体 (E) の具体例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ-1-ブテン、ポリメチルペンテン、ポリメチルブテンなどのオレフィン単独重合体、エチレン- α -オレフィンランダム共重合体、エチレン-プロピレン-ジエン三元共重合体、プロピレン-エチレンランダム共重合体、プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体、プロピレン-エチレン- α -オレフィン三元共重合体などのオレフィン共重合体などを挙げることができ、この中でもポリエチレン、ポリプロピレン、エチ

レン-1-ブテンランダム共重合体、エチレン- α -オレフィンランダム共重合体、エチレン-プロピレン-ジエン三元共重合体、プロピレン-エチレンランダム共重合体、プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体が好ましい。

【0063】

尚、ポリオレフィン系重合体 (E) として、弾性を持つエラストマーを採用した場合には、極性基含有ポリマー (D) とポリオレフィン系重合体 (E) とのポリマーアロイにおける耐衝撃性改良効果は大きく、得に低温耐衝撃性を大幅に改善することができる。

【0064】

以下に、ポリオレフィン系重合体 (E) の一例として使用できるエチレン系重合体について説明する。ポリオレフィン系重合体 (E) としてエチレン系共重合体を用いる場合、エチレン含量は通常 50~98 モル%以下、好ましくは 50~97 モル%以下、更に好ましくは 55~95 モル%以下である。エチレン含量がこの範囲にあれば、極性ポリマー組成物 (F) の耐衝撃改質効果に優れる。

【0065】

また、エチレン系重合体の密度は、通常、 $0.860 \sim 0.920 \text{ g/cm}^3$ 、好ましくは $0.860 \sim 0.910 \text{ g/cm}^3$ であり、更に好ましくは $0.860 \sim 0.900 \text{ g/cm}^3$ 、ASTM D1238 による 190°C 、 2.16 kg 荷重で測定したメルトフローレート (MFR) は、通常 $0.01 \sim 500 \text{ g/10分}$ 、好ましくは $0.05 \sim 200 \text{ g/10分}$ 、更に好ましくは $0.1 \sim 100 \text{ g/10分}$ である。密度および MFR がこの範囲にあれば、極性ポリマー組成物 (F) の耐衝撃改質効果に優れる。

【0066】

本発明で使用できるエチレン系重合体の結晶化度は、通常 50 モル%以下、好ましくは 30 モル%以下、さらに好ましくは 20 モル%以下である。結晶化度がこの範囲にあれば、極性ポリマー組成物 (F) の耐衝撃改質効果に優れる。

【0067】

また、エチレン系重合体のゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) で測定した数平均分子量 (M_n) は、エチレンプロピレン共重合体 (エチレン 70 モル%) 換算で、通常 5000~100 万、好ましくは 8000~50 万、更に好ましくは 1 万~20 万であり、分子量分布 (M_w/M_n) は通常、20 以下、好ましくは 10 以下、更に好ましくは 3 以下である。尚、数平均分子量は、エチレン系ポリオレフィンにおいては、モノマー量が 10 モル%以下であればポリエチレン換算、10 モル%以上であればエチレンプロピレン換算 (エチレン含量 70 モル%を基準) で求めることが可能である。

【0068】

本発明のポリオレフィン系重合体 (E) は、本発明の目的を損なわない範囲で、混合できる他の熱可塑性重合体を配合することができる。他の熱可塑性重合体としては、未変性ポリオレフィン、ポリアミド、ポリアセタール、ポリスチレン、アクリロニトリル-ブタジエンスチレン共重合体 (ABS)、ポリメタクリレート、ポリカーボネート、ポリフェニレンオキサイド、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリ酢酸ビニルおよびエチレン-(メタ) アクリル酸エステル共重合体、ジエン系重合体などが挙げられる。

【0069】

また、本発明のポリオレフィン系重合体 (E) には、本発明の目的を損なわない範囲で、公知のプロセス安定剤、耐熱安定剤、耐熱老化剤、フィラー等を添加することも可能である。

【0070】

極性ポリマー組成物 (F)

本発明の極性ポリマー組成物 (F) は、相溶化剤 (C) を通常 1~30 重量%、好ましくは 5~30 重量%、更に好ましくは 15~25 重量%、極性基含有ポリマー (D) を通常 99~50 重量%、好ましくは 50~80 重量%、更に好ましくは 50~70 重量%、ポリオレフィン系重合体を通常 0~30 重量%、好ましくは 5~30 重量%、更に好ましくは 15~25 重量%含有してなる組成物である。

【0071】

本発明の極性ポリマー組成物 (F) の製造方法は特に限定されるものではなく、公知の方法を採用できる。例えば、相溶化剤 (C)、極性基含有ポリマー (D)、ポリオレフィン系重合体 (E)、あるいは更に必要に応じ配合される樹脂および添加剤等を一括で、または逐次に溶融混練する方法が挙げられる。溶融混練する方法としては、例えば、樹脂組成物 (F) の各成分をドライブレンドした後、一軸もしくは二軸の押出機、バンバリーミキサー、タンブラーやヘンシェルミキサー、ロール、各種ニーダー等で溶融混練する方法などが挙げられ、工業的には押出機が好適に用いられる。溶融混練する温度については、相溶化剤 (C)、極性基含有ポリマー (D)、ポリオレフィン系重合体 (E) が溶融していれば特に制限はないが、通常 180~400℃、好ましくは 200~280℃ の温度範囲で実施するのが一般的である。

【0072】

本発明の極性ポリマー組成物 (F) は、本発明の目的を損なわない範囲で、他の樹脂、エラストマー等を配合することができる。また、本発明の極性ポリマー組成物 (F) には、本発明の目的を損なわない範囲で、公知の軟化剤、粘着付与剤、老化防止剤、加工助剤、密着性付与剤、無機充填剤、有機フィラー、耐熱安定剤、耐候安定剤、帯電防止剤、着色剤、滑剤、難燃剤、ブルーミング防止剤等を添加することも可能である。

【0073】

(用途)

本発明の相溶化剤 (C) は、種々の極性基含有ポリマー (D) に対する反応性を有しつつ、ポリオレフィン主鎖を持つ設計であることから、極性基含有ポリマー (D) とポリオレフィン系重合体 (E) 間の反応性相溶化剤として有効であり、得られた極性ポリマー組成物 (F) は、耐衝撃性、得に低温での耐衝撃性が大幅に改善されたものである。また、極性ポリマー組成物 (F) により射出成形等の成形を行った場合には、成形品表面がささくれたり荒れたりすることなく、平滑な表面を持つ成形品を得ることが可能となる。本発明の極性ポリマー組成物 (F) から得られる成形品は特に限定されないが、例えば、コンテナ、パレット、ガソリントank、土木資材、精密機械用部品等の各種成形品を成形することができ、中でも得に、低温での衝撃性が必要とされるコンテナ、パレット、ガソリントank、土木資等の用途に、好適に使用可能である。

【実施例】

【0074】

以下、実施例及び比較例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限りこれら実施例になんら制約されるものではない。

【0075】

(実施例および比較例において使用した物質)

実施例及び比較例において使用した物質を以下に示す。尚、特に断らない限りはいずれも常法に従い重合を行い調製した。

尚、メルトフローレート (MFR) は ASTM D1238 に従い、190℃、荷重 2.16 kg の条件で、数平均分子量 (Mn) はゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) により測定したものである。数平均分子量は、エチレン系ポリオレフィンにおいて、コモノマー量が 10 モル% 以下であればポリエチレン換算、10 モル% 以上であればエチレンプロピレン換算 (エチレン含量 70 モル% を基準) により求めた。

EB-1 : エチレン・1-ブテン共重合体

(エチレン含量 83.0 モル%、密度 0.864 g/cm³、
MFR 4 g/10 分、Mn 3 万)

EB-2 : エチレン・1-ブテン共重合体

(エチレン含量 83.0 モル%、密度 0.864 g/cm³、
MFR 35 g/10 分、Mn 6 万)

EB-3 : EB-1 と EB-2 の 1:1 重量比によるブレンド

EB-4 : エチレン・1-ブテン共重合体

- (エチレン含量 81.0 モル%、密度 0.861 g/cm³、
MFR: 0.5 g/10 分)
- PO-1 : 線状低密度ポリエチレン
(エチレン含量 98.0 モル%、密度 0.925 g/cm³、
MFR 2 g/10 分)
- PO-2 : エチレン・1-オクテン共重合体
(エチレン含量 84.0 モル%、密度 0.865 g/cm³、
MFR 13 g/10 分)
- PO-3 : 線状低密度ポリエチレン
(エチレン含量 94.0 モル%、密度 0.903 g/cm³、
MFR 4 g/10 分)
- PO-4 : 線状低密度ポリエチレン
(エチレン含量 97.5 モル%、密度 0.920 g/cm³、
MFR 2 g/10 分)
- カルボジイミド基含有化合物 (B) : ポリカルボジイミド
(日清紡績株式会社製、HMV-8CA (商品名: カルボジライト))
- PET : ポリエチレンテレフタレート樹脂
(IV 0.658 dl/g、密度 1.377 g/cm³)
- 廃PET : 廃ポリエチレンテレフタレート樹脂
(よのペットボトルリサイクル株式会社製、商品名: 再生PETフレーク)
- PLA : ポリ乳酸
(三井化学社製、商品名: LACEA-H100、MFR 8 g/10 分)

【0076】

(各種測定・評価方法)

本実施例等においては、以下の方法に従って測定・評価を実施した。

【0077】

<数平均分子量>

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) でポリオレフィン (a-1) の数平均分子量 (M_n) の測定を行った。数平均分子量は、モノマー量が 10 モル% 以下であればポリエチレン換算、10 モル% 以上であればエチレンプロピレン換算 (エチレン含量 70 モル% を基準) により求めた。

また、得られた数平均分子量を用いて、マレイン酸 (a-2) モル数/ポリオレフィン (a-1) 分子鎖モル数のモル比計算を行った。この値が小さいほど、押出し変性にて架橋しにくく、トルクが低く、製造しやすい。

【0078】

<仕込み量、仕込み比>

カルボジイミド基含有化合物 (B) として、日清紡績株式会社製 HMV-8CA (商品名: カルボジライト) を採用し、分子量 2500、カルボジイミド当量 278 g とし、以下の計算を実施した。

- (1) カルボジイミド基含有化合物 (B) / マレイン酸 (mol 比)
- (2) ポリオレフィン (a-1) に対する極性基仕込み含量
カルボジイミド基/樹脂 (mmol/ポリオレフィン (A) 100 g)
- (3) 相溶化剤 (C) 中に含まれる極性基含量
カルボジイミド基/樹脂 (mmol/相溶化剤 (C) 100 g)

【0079】

<メルトフローレート (MFR)>

ASTM D1238-65T に従い測定した。

相溶化剤 (C) の MFR については、190℃、2.16 Kg 荷重の条件で測定した。相溶化剤 (C) は 190℃ でも流れるので、流動性が良好である。

【0080】

<耐衝撃性試験>

極性ポリマー組成物 (F) を射出成形し、ASTM-D256 に従い測定した。
試験温度は 23℃、-10℃、-40℃で行い、NB と B が混ざった結果においては、平均値を測定値として採用した。

成形温度、金型条件、成形機は、使用する樹脂により以下の通りに行った。

実施例 1、4～8、比較例 1、3、5～6 の PET アロイ

270℃、120℃40秒。

使用射出成形機 (日精樹脂工業株式会社製 PS20E5ASE)

実施例 2、比較例 2 の廃 PET アロイ

270℃、40℃20秒。

使用射出成形機 (東芝機械株式会社製 IS55EPN)

実施例 3、比較例 4 の PLA アロイ

200℃、40℃20秒。

使用射出成形機 (東芝機械株式会社製 IS55EPN)

【0081】

<射出成形品表面の評価>

射出成形品の ASTM-D256 に準ずる耐衝撃性試験片の表面を目視し、以下のよう
に評価を行った。

表面が平滑であり、ささくれが目視で観察できない場合 : ○

ささくれが観察される場合は : ×

【0082】

(実施例 1)

<カルボジイミド基と反応する基を有するポリオレフィン (A) の製造>

エチレン・1-ブテン共重合体 (エチレン含量: 83.0 モル%、密度 0.864 g/cm³、MFR (190℃、2.16 Kg 荷重): 3.6 g/10 分、Mn: 3 万、以下 EB-1 と略) 50 重量部と、エチレン・1-ブテン共重合体 (エチレン含量: 83.0 モル%、密度 0.864 g/cm³、MFR (190℃、2.16 Kg 荷重): 3.5 g/10 分、Mn: 6 万、以下 EB-2 と略) 50 重量部の 1:1 のブレンドペレット品 (以下 EB-3 と略) に対して、無水マレイン酸 0.25 重量部、過氧化物として 2,5-ジメチル-2,5-ビス (tert-ブチルペルオキシ) ヘキシン-3 (商品名: パーヘキシ ン 25B、日本油脂製) を 0.015 重量部を混合し、シリンダー温度 250℃ に設定した 30mmφ 二軸押出機を用いてグラフト変性をおこなった。これにより、マレイン酸とポリオレフィン鎖の仕込み重量比が 0.25 のカルボジイミド基と反応する基を有するポリオレフィン (A) を得た (以下 MPO-1 と略)。

【0083】

<相溶化剤 (C) の製造>

得られた MPO-1 100 重量部に対して、カルボジイミド基含有化合物 (B) (日清紡績株式会社製ポリカルボジイミド、商品名: カルボジライト HMV-8CA) 6.54 重量部 (分子量を 2500 とし計算した場合の、ポリジカルボジイミド鎖モル数: MPO-1 中の無水マレイン酸モル数 = 1:1) を、シリンダー温度 250℃ に設定した 30mmφ 二軸押出機にて熔融混練し、カルボジイミド基含有量 30mmol/100g の相溶化剤 (C) を得た (以下 C-1 と略)。

得られた相溶化剤 C-1 は、薄黄色半透明のペレットであり、MFR (190℃、2.16 kg 荷重) は 1.1 g/10 分であった。尚、IR 分析によるマレイン酸ピークが消失していたことから、反応率は 100% であった。相溶化剤 (C) を製造するための配合処方を表 1 に示す。

【0084】

<極性ポリマー組成物 (F) の製造>

相溶化剤 C-1 20 重量部に対して、極性基含有ポリマー (D) としてポリエチレンテレフタレート樹脂 (IV: 0.658 dl/g、密度 1.377 g/cc、以下 PET

と略) 60重量%と、ポリオレフィン系エラストマー (E) としてエチレン・1-ブテン共重合体 (エチレン含量: 81.0モル%、密度 0.861 g/cm^3 、MFR (190℃ 2.16Kg荷重): 0.5 g/10分 、以下EB-4と略) 20重量%を、シリンダー温度280℃に設定した30mmφ二軸押出機にて熔融混練し、極性ポリマー組成物 (F) のペレットを製造した。得られた極性ポリマー組成物 (F) を280℃で射出成形し、IZOD片にて常温および低温 (23℃、-40℃) 耐衝撃性を測定した。

上記で得られた相溶化剤 (C) は、極性基含有ポリマーとの反応性を有しつつ、ポリオレフィン系重合体の主鎖骨格を有していることから、EB-4とPET間の反応性相溶化剤 (ポリエステル/ポリオレフィンアロイ用反応性相溶化剤) として機能し、-40℃という低温においても、耐衝撃性がかなり良好な組成物として得ることができた。極性ポリマー組成物 (F) の配合処方および測定結果を表3に示す。

【0085】

(実施例2~8)

＜カルボジイミド基と反応する基を有するポリオレフィン (A) の製造＞

使用するポリオレフィンの種類とマレイン酸の量を変えた以外は、上記実施例1と同様の方法でカルボジイミド基と反応する基を有するポリオレフィン (A) を製造した。

＜相溶化剤 (C) の製造＞

上記実施例1と同様の方法で相溶化剤 (C) を製造した。

＜極性ポリマー組成物 (F) の製造＞

上記実施例1と同様の方法で極性ポリマー組成物 (F) を製造した。

測定結果を表3に示す。

【0086】

(比較例1~2)

＜相溶化剤 (C) の製造＞

相溶化剤 (C) を作成するにあたり、カルボジイミド基と反応する基を有するポリオレフィン (A) を製造する段階を踏まず、ポリオレフィン、不飽和カルボン酸、カルボジイミド基含有化合物 (B) を、表2に示す配合処方にて一括で反応させた。実施例1と同様に二軸押出機にて熔融混練し、シリンダー温度は250℃に設定した。

一括反応にて得られた相溶化剤 (C) は、茶色に変色したペレットであった。

＜極性ポリマー組成物 (F) の製造＞

得られた相溶化剤 (C) を使用し、極性基含有ポリマー (D)、オレフィン系重合体 (E) の種類、配合比率を表4に示すように変えて、実施例1と同様にして極性ポリマー組成物 (F) を製造した。得られた極性ポリマー組成物 (F) の耐衝撃強度の測定結果を表4に示す。

相溶化剤 (C) を一括反応により得た場合には、極性基含有ポリマーと反応する基を有するポリオレフィンの骨格を有していないことから、極性ポリマー組成物 (F) としてのポリマーアロイの耐衝撃強度、得に低温での衝撃強度が劣っていた。

【0087】

(比較例3~4)

＜極性ポリマー組成物 (F) の製造＞

実施例1で得られたカルボジイミド基と反応する基を有する (A) であるMPO-1を使用し、相溶化剤 (C) を製造することなく、カルボジイミド基と反応する基を有するポリオレフィン (A)、カルボジイミド基含有化合物 (B)、極性基含有ポリマー (D)、オレフィン系重合体 (E) の種類、配合比率を表4に示すように変えて、実施例1と同様にして極性ポリマー組成物 (F) を製造した。得られた極性ポリマー組成物 (F) の耐衝撃強度の測定結果を表4に示す。

相溶化剤 (C) を製造していないことから、極性基含有ポリマーと反応する基を有するポリオレフィンの骨格を有していないため、極性ポリマー組成物 (F) としてのポリマーアロイの耐衝撃強度、得に低温での衝撃強度が劣っていた。

【0088】

(比較例 5)

＜極性ポリマー組成物 (F) の製造＞

ポリオレフィン、不飽和カルボン酸、カルボジイミド基含有化合物 (B)、極性基含有ポリマー (D)、オレフィン系重合体 (E) を一括で熔融混合することにより、極性ポリマー組成物 (F) を製造しようと試みた。熔融混練温度は実施例 1 と同様に、280℃に設定した。各成分の配合比率を表 4 に示す。

本比較例においては、相溶化剤 (C) を製造していないことから、ストランドは熔融張力がなく、極性ポリマー組成物 (F) を製造することができなかった。

【0089】

(比較例 6)

＜相溶化剤 (C) ＞

使用するポリオレフィンの種類を変え、マレイン化せず、またカルボジイミド基含有化合物とも反応させず、上記 P O - 4 の線状低密度ポリエチレンを使用した。

＜極性ポリマー組成物 (F) の製造＞

上記実施例 1 と同様の方法で極性ポリマー組成物 (F) を製造した。

測定結果を表 3 に示す。カルボジイミド含量／相容化剤 (C) が 0 (mmol / 100g) の組成であり、射出成形での試験片に相溶性が足りない為か、ささくれが観察された。

更に、極性ポリマー組成物 (F) としたポリマーアロイの低温耐衝撃強度が劣っていた。

【0090】

【表 1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8
カルボジイミド基と反応する基を有する ポリオレフィン (A) (重量部)	100	100	100	100	100	100	100	100
ポリオレフィン (a-1)	EB-3	EB-3	EB-3	EB-3	EB-3	EB-3	PO-1	PO-2
ポリオレフィンの数平均分子量 (Mn) ($\times 10^{-4}$)	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	2.8	4.4
ポリオレフィンの結晶化度 (%)	0	0	0	0	0	0	50	0
不飽和カルボン酸 (a-2)	MAH	MAH	MAH	MAH	MAH	MAH	MAH	MAH
変性量 (wt%)	0.25	0.25	0.25	0.5	0.25	0.25	0.5	0.5
過酸化物 (wt%)	0.015	0.015	0.015	0.03	0.015	0.015	0.03	0.03
Mn/(100 * f/M)	1.15	1.15	1.15	2.3	1.15	1.15	1.4	1.12
カルボジイミド基含有化合物 (B) (重量部)	6.54	6.54	6.54	3.28	13	26	6.54	6.54
(B) / (a-2) のモル比	1	1	1	0.3	2	4	0.5	0.5
(C) の極性基含量 (mmol / (a-1) の 100g)	21	21	21	7	44	91	18	18
カルボジイミド系相溶化剤 (C) 中の カルボジイミド基含量 (mmol / (C) 100g)	20	20	20	6	39	72	17	17

【0091】

【表 2】

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
カルボジイミド系相溶化剤 (C) の製造方法	一括	一括	未製造	未製造	未製造	未製造
カルボジイミド基と反応する基を有する ポリオレフィン (A) (重量部)	100	100	100	100		
ポリオレフィン (a-1)	EB-3	EB-3	EB-3	EB-3		P0-4
ポリオレフィンの数平均分子量 (Mn) ($\times 10^4$)	4.5	4.5	4.5	4.5		2.6
ポリオレフィンの結晶化度 (%)	0	0	0	0		48
不飽和カルボン酸 (a-2)	MAH	MAH	MAH	MAH		
変性量 (wt%)	0.25	0.25	0.25	0.25		
過酸化物 (wt%)	0.015	0.015	0.015	0.015		
Mn / (100 * f / M)	1.15	2.15				
カルボジイミド基含有化合物 (B) (重量部)	6.54	6.54				
(B) / (a-2) のモル比	1	1				
(C) の極性基含量 (mmol / (a-1) の 100g)	21	21				
カルボジイミド系相溶化剤 (C) 中の カルボジイミド基含量 (mmol / (C) 100g)	20	20				

【0092】

【表 3】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8
カルボジイミド系相溶化剤 (C) (重量部)	20	5	5	20	20	20	20	20
極性基含有ポリマー (D) (重量部)	PET 60	廃 PET 80	PLA 80	PET 60	PET 60	PET 60	PET 60	PET 60
ポリオレフィン系重合体 (E) (重量部)	EB-4 20	P0-3 15	EB-4 15	EB-4 20	EB-4 20	EB-4 20	EB-4 20	EB-4 20
極性ポリマー組成物 (F) (重量部)	100	100	100	100	100	100	100	100
極性ポリマー組成物 (F) の 23℃ IZOD 物性 (J/m)	752	516	215		303	381	825	500
-10℃ IZOD 物性 (J/m)		124	94					
-40℃ IZOD 物性 (J/m)	410			230	706	296	270	250
極性ポリマー組成物 (F) の射出成形品表面	○	○	○	○	○	○	○	○

【0093】

【表 4】

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
極性ポリマー組成物 (F) の製造方法	逐次	逐次	逐次	逐次	一括	一括
ポリオレフィングラフト共重合体 (A) (重量部)			18.773	4.693		
ポリオレフィン (a-1)					18.723	20
不飽和カルボン酸 (a-2)					0.047	
過酸化物 (wt%)					0.003	
カルボジイミド基含有化合物 (B) (重量部)			1.227	0.307	1.227	
カルボジイミド系相溶化剤 (C) (重量部)	20	5				
極性基含有ポリマー (D) (重量部)	PET 60	廃PET 80	PET 60	PLA 80	PET 60	PET 60
ポリオレフィン系重合体 (重量部)	EB-4 20	P0-3 15	EB-4 20	EB-4 15	EB-4 20	EB-4 20
極性ポリマー組成物 (F) (重量部)	100	100	100	100	100	100
極性ポリマー組成物 (F) の 23℃ IZOD物性 (J/m)	609	436	698	187	製造不能	
-10℃ IZOD物性 (J/m)		64		67	製造不能	
-40℃ IZOD物性 (J/m)	133		154		製造不能	20
極性ポリマー組成物 (F) の射出成形品表面	○	○	○	○	-	×

【産業上の利用可能性】

【0094】

本発明によれば、極性基含有ポリマーとポリオレフィン系重合体との相溶性を向上させることにより、ポリマーアロイでの低温耐衝撃性を向上させ、組成物から成形品を成形した場合に、平滑な表面を得ることのできる新規な相溶化剤、および該相溶化剤を用いた極性ポリマー組成物を得ることが可能となる。本発明の極性ポリマー組成物は、コンテナ、パレット、ガソリントank、土木資材、精密機械用部品等の各種成形品を成形することが

でき、中でも得に、低温での衝撃性が必要とされるコンテナ、パレット、ガソリントank
，土木資材等の用途に、好適に使用可能である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 極性基含有ポリマーとポリオレフィン系重合体との相溶性を向上させることにより、ポリマーアロイでの低温耐衝撃性を向上させ、組成物から成形品を成形した場合に、平滑な表面を得ることのできる新規な相溶化剤、および該相溶化剤を用いた極性ポリマー組成物を提供すること。

【解決手段】 カルボジイミド基と反応する基を有するポリオレフィン (A) と、カルボジイミド基含有化合物 (B) とを反応させて、相溶化剤 (C) を得る。また、得られた相溶化剤 (C) を用いて、極性基含有ポリマー (D) とオレフィン系重合体 (E) とのポリマーアロイを得る。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 4 - 0 9 3 2 4 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 8 8 7]

1. 変更年月日

2 0 0 3 年 1 1 月 4 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都港区東新橋一丁目 5 番 2 号

氏 名

三井化学株式会社